

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249721

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 257/02	MQH		C 0 8 F 257/02	MQH
2/44	MCS		2/44	MCS
C 0 8 L 51/06	LLF		C 0 8 L 51/06	LLF
// B 2 9 D 23/00			B 2 9 D 23/00	

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-61342

(22) 出願日 平成8年(1996)3月18日

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72) 発明者 五十嵐 一郎

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 片山 和幸

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 粘弾性樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スチレン系熱可塑性エラストマーの、耐熱性、耐油性を改善し、ホースの外皮材等加硫系ゴム素材に代えて使用できる粘弾性樹脂組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 スチレン系熱可塑性エラストマーと単官能性あるいは多官能性アクリレートモノマーとを混合し重合せしめてなることを特徴とする粘弾性樹脂組成物及びその製造方法。

(2)

特開平9-249721

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系熱可塑性エラストマーと単官能性あるいは多官能性アクリレートモノマーとを混合し重合せしめてなることを特徴とする粘弾性樹脂組成物。

【請求項2】 開始剤を添加混合し、紫外線を照射して重合させる請求項1に記載の粘弾性樹脂組成物。

【請求項3】 多官能性アクリレートモノマーを使用する請求項1または2に記載の粘弾性樹脂組成物。

【請求項4】 スチレン系熱可塑性エラストマーとアクリレートモノマーとの割合が、重量比で前者：後者＝95～60：5～40である請求項1乃至3のいずれかに記載の粘弾性樹脂組成物。

【請求項5】 ホースの外皮材用である請求項1ないし4のいずれかの項に記載の粘弾性樹脂組成物。

【請求項6】 スチレン系熱可塑性エラストマーと単官能性あるいは多官能性アクリレートモノマーとを混合し重合させることを特徴とする粘弾性樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 開始剤を添加混合し、紫外線を照射して重合させる請求項6に記載の粘弾性樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 多官能性アクリレートモノマーを使用する請求項6または7に記載の粘弾性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系熱可塑性エラストマーをベースとする粘弾性樹脂組成物及びその製造方法に関する。さらに詳しくいえば、耐油性及び耐熱性が大幅に改善され、柔軟性、接着性、耐クリープ性等の物性バランスが良好でホースの外皮材などとして有用なスチレン系熱可塑性エラストマーベースの粘弾性樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】ゴムと繊維、ワイヤーなどの補強材を用いて製造されるゴムホースとしては、押出し内面ゴム層の上に繊維を編み上げ、その上に外層ゴムを被せた編み上げ式のものと、ゴム層に平織りやすだね織りなどの布を螺旋状に巻きつけた布巻き式のものがある。前者は水用、酸系用、アセチレン用、空気用、自動車のラジエーター、ヒーター、ブレーキ、カーブラー及び燃料用などとして、また後者は大口径のマリンホース、スリーブホース、各種耐油性ホースなど特殊用途に利用されている。

【0003】これらゴムホースに要求される特性としては、柔軟性のあること、内層が送流の対象となる流体（気体あるいは液体）に耐性のあること、内外層の素材相互間に接着性があること、耐クリープ特性すなわち素材の劣化によるヘタリが生じにくいこと、耐侯性のあることなどが挙げられる。

2

【0004】ゴムホースとして主流を占める加硫ゴム系のホースは、バンバリーミキサー等による混練、シートロール化、成形（押出し、射出、あるいは中空成形等）及び加硫工程により製造されている。

【0005】近年、加硫ゴム系に代わる素材として成形の容易な熱可塑性エラストマーが注目されている。熱可塑性エラストマー材料をホース化する場合には、ゴム系素材に必要な加硫工程が不要であるだけでなく、混練、シートロール化及び成形が容易であり、混練工程から最終製品に至る加工を連続した工程として成形できる利点がある。

【0006】しかしながら、現在知られている熱可塑性エラストマーは、例えばホース加工して使用する場合には、耐熱性、柔軟性、接着性、耐油性及び耐クリープ性等のバランスの点で加硫ゴム系素材に劣るのが実情である。

【0007】

【課題を解決するための手段】熱可塑性エラストマーとしては、ポリ塩化ビニル（PVC）系、ポリエステル（PEET）系、ポリアミド（TPAE）系、ポリウレタン（TPU）系、ポリオレフィン（TPO）系、ポリスチレン（TPS）系のものが知られている。本発明者らは、これら熱可塑性エラストマーの中で、圧縮歪特性（耐クリープ性）等に優れているが、耐油性、耐熱性の悪いポリスチレン系エラストマー（TPS）の改質について鋭意検討した。その結果、TPSに対してアクリレートモノマーを配合し混合した後に、アクリレートモノマーを重合させることによって、ポリスチレン系エラストマー（TPS）の特性が損なわれずに耐油性等の欠点

【0008】本発明によりアクリレートモノマーで改質されたポリスチレン系エラストマー（TPS）をベースとする粘弾性樹脂組成物は、耐熱性、柔軟性、接着性、耐油性及び耐クリープ性等のバランスが良好であり、ゴムホースの外皮材としてだけでなく、従来加硫ゴム系素材が利用されている種々の分野での利用が期待できる新規な粘弾性樹脂組成物である。

【0009】すなわち、本発明は以下の粘弾性樹脂組成物及びその製造方法を提供する。

1） スチレン系熱可塑性エラストマーと単官能性あるいは多官能性アクリレートモノマーとを混合し重合せしめてなることを特徴とする粘弾性樹脂組成物。

2） 開始剤を添加混合し、紫外線を照射して重合させる前記1に記載の粘弾性樹脂組成物。

3） 多官能性アクリレートモノマーを使用する前記1または2に記載の粘弾性樹脂組成物。

4） スチレン系熱可塑性エラストマーとアクリレートモノマーとの割合が、重量比で前者：後者＝95～60：5～40である前記1乃至3のいずれかに記載の粘弾性樹脂組成物。

(3)

特開平9-249721

3

5) ホース外皮材用である前記1ないし4のいずれかの項に記載の粘弾性樹脂組成物。

6) スチレン系熱可塑性エラストマーと単官能性あるいは多官能性アクリレートモノマーとを混合し重合させることを特徴とする粘弾性樹脂組成物の製造方法。

7) 開始剤を添加混合し、紫外線を照射して重合させる前記6に記載の粘弾性樹脂組成物の製造方法。

8) 多官能性アクリレートモノマーを使用する前記6または7記載の粘弾性樹脂組成物の製造方法。

【0010】以下、本発明の粘弾性樹脂組成物について詳細に説明する。

【スチレン系熱可塑性エラストマー】本発明の粘弾性樹脂組成物のベースとなるスチレン系熱可塑性エラストマーとは、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマーと共重合し得るモノオレフィンまたはジオレフィンなどの他のモノマーとのランダム、ブロック、グラフト等の共重合体、およびこれら共重合体の水素添加物である。

【0011】ここで、スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、p-メトキシスチレン、p-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-ジビニルベンゼン、p-(クロロメトキシ)-スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル- α -メチルスチレン、m-メチル- α -メチルスチレン、p-メチル- α -メチルスチレン、p-メトキシ- α -メチルスチレンなどが挙げられる。中でもスチレンが好ましい。ジオレフィンとしては、例えば、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルノルボルネン等の非共役ジエン、またはブタジエン、イソブレン等の共役ジエン及びその水素添加物等が挙げられる。中でもブタジエンやイソブレンが好ましい。また、モノオレフィンとしては、エチレンの他、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数3以上の α -オレフィンが挙げられ、エチレンやプロピレンが好ましい。

【0012】本発明で使用できるスチレン系熱可塑性エラストマーは、上記の適当なモノマーをアニオン重合やラジカル重合により共重合することによって得ることができる。スチレン系熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)およびその水素添加物であるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)およびその水素添加物であるスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-ブタジエン共重合体(SB)およびその水素添加物、スチレン-エチレン-ブチレンブロック共重合体(SEB)、スチレン-イソブレン共重合体(SI)およびその水素添加物、スチレン-エチレン-

4

プロピレンブロック共重合体(SEP)などが挙げられ、これらの中ではSBSやSISなどが好ましい。これらスチレン系熱可塑性エラストマーにおいて、スチレン系モノマーの含有量は5~80重量%の範囲がよく、特に10~70重量%の範囲が好ましい。このようなエラストマーは市販のものを適宜選択して使用することができる。

【0013】[アクリレートモノマー]本発明では、スチレン系熱可塑性エラストマーの改質のために単官能性あるいは多官能性アクリレートモノマーを使用する。単官能性アクリレートモノマーとしては、一般式(I)

【化1】 $A-O-R^1$

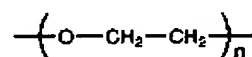
(式中、Aは $CH_2=CHCO-$ 基または $CH_2=C(CH_3)CO-$ 基を表わし、 R^1 はアルキル基またはシクロヘキシル基を表わす。)で示される化合物、例えば2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレート、ラウリルメタクリレート。

【0014】一般式(II)

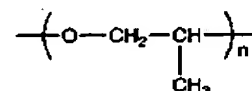
【化2】 $A-R^1-O-R^1$

(式中、 R^1 は

【化3】



または



で示される基本構造を表わし、 R^1 はメチル基またはエチル基を表わし、nは1~14の整数であり、Aは前記と同じ意味を表わす。)で示される化合物、例えばメトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレートが挙げられる。

【0015】多官能性アクリレートモノマーとしては、一般式(III)

【化4】 $A-O-R^1-O-A$

(式中、 R^1 はアルキレン基を表わし、Aは前記と同じ意味を表わす。)で示される化合物、例えば1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート。

【0016】一般式(IV)

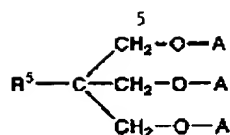
【化5】 $A-O-R^1-O-A$

(式中、 R^1 、nおよびAは前記と同じ意味を表わす。)で示される化合物、例えばジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート。

【0017】一般式(v)

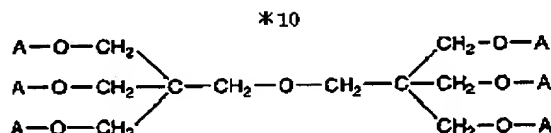
【化6】

50



(式中、Aは前記と同じ意味を表わし、R⁵はC₂H₅またはHOCH₂を表わす。)で示される化合物、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、

【0018】一般式(VI)



(式中、Aは前記と同じ意味を表わす。)で示される化合物、例えばジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートが挙げられる。

【0019】これらのアクリレートモノマーは使用目的に応じて適宜選択して使用される。アクリレートモノマーの構造によりそれぞれの硬化前後の物性が異なり、一般に官能基の数が多く、粘度が高い程硬化速度が早くなり、また、スチレン系エラストマーの構造によっても硬化速度は異なってくるが、一般に多官能性アクリレートモノマーは単官能性アクリレートモノマーに比べてより少ない量で改質の効果を示す。

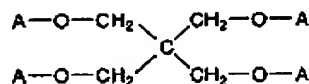
【0020】本発明では、スチレン系熱可塑性エラストマーに、アクリレートモノマーを配合し混合して、アクリレートモノマーを重合させる。両者の配合割合は、改質の効果が認められる範囲内で任意に選択される。アクリレートモノマーの種類に依るが、一般に、スチレン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、アクリレートモノマーを5〜65重量部、好ましくは10〜40重量部配合する。5重量部未満では、改質の効果が認められず、65重量部を超える配合では著しく硬度の高い樹脂となり、エラストマーの性質が損なわれる。

【0021】スチレン系エラストマーに配合したアクリレートモノマーの重合は混練混合した組成物を加熱するだけでも進行するが、一般に重合開始剤を使用することが好ましい。重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤が使用できる。このような開始剤としては、紫外線(UV)照射により開裂してラジカルを発生する、ベンジルメチルケタール、ベンジルβ-メトキシエチルアセタール、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノン等、あるいは加熱によりラジカルを発生する、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化tert-ブチルクミル等のジアルキル過酸化物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、過酸化アセチル等のジアシル過酸化物、ベルオキシ安息香酸、ベルオキシ酢酸等のカルボン酸過酸化物、

(4)

特開平9-249721

*【化7】

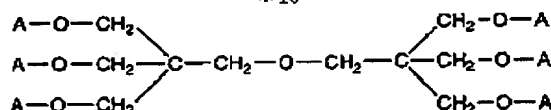


(式中、Aは前記と同じ意味を表わす。)で示される化合物、例えばペンタエリスリトールテトラアクリレート、

【0019】一般式(VII)

【化8】

*10



tert-ブチルベルオキシ安息香酸、tert-ブチルベルオキシビバレート等のエステル過酸化物、あるいは各種ヒドロキシベルオキシドやベルオキシケタール、ケトンベルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルベルオキシヘキシン等のその他の有機過酸化物類や無機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のジアゾ化合物類等が用いられる。中でも、特定の紫外線の照射によりラジカルを発生するベンジルメチルケタール、ベンジルβ-メトキシエチルアセタールなどを使用すると、製品生産ラインの特定の箇所で効率よく重合を完結できるので好都合である。開始剤の使用量は、スチレン系熱可塑性エラストマーとアクリレートモノマーの総量100重量部に対して、0.5〜5重量部、好ましくは1〜4重量部である。0.5重量部未満ではアクリレートモノマーの硬化が不完全であり、5重量部を超えるとアクリレートモノマーの硬化が著しく促進され、目的とする機能が得られにくくなる。

【0022】【その他の成分】本発明においては、樹脂組成物において、一般に使用されている添加剤を通常の量で配合することができる。このような添加剤としては補強材、軟化剤、加工助剤、老化防止剤、充填材等を添加することができる。

【0023】【粘弾性樹脂組成物の製造方法】本発明の粘弾性樹脂組成物は、スチレン系熱可塑性エラストマーとアクリレートモノマーと、重合開始剤と、さらに任意配合成分の添加剤を所定の量用いて均一に混合し、成形機を用いて成形した後、配合した重合開始剤の熱分解温度以上に加熱して、あるいはUVを照射することによってアクリレートモノマーを重合せしめて製造することができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の粘弾性樹脂組成物を説明するが、本発明は下記の例のみに限定されるものではない。なお、下記の例においては、スチレン系熱可塑性エラストマー、アクリレートモノマー、重合開始剤及びスチレン系ゴムとしては以下のもの

(5)

特開平9-249721

7

を使用した。

(a) 熱可塑性エラストマー:

(1) スチレン-ブタジエンスチレン共重合体 (SBS) (JSR TR2000, 日本合成ゴム (株) 製)、(2) スチレン-イソプレン-スチレン共重合体 (SIS) (JSR SI55000, 日本合成ゴム (株) 製)。

(b) アクリレートモノマー:

(1) 2-エチルヘキシルアクリレート (EHA)
(2) ジエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA)

(c) 重合開始剤: ベンジルメチルケタール

(d) スチレン系ゴム (SBR): SBRポリマー (JSR 1500, 日本合成ゴム (株) 製) 100重量部、カーボンブラック 50重量部及びナフテン系プロセスオイル 30重量部に加硫剤 5重量部を配合混練し常法により加硫したもの。

【0025】上記の各成分を表1に示す割合で密封型混練機を用いて100℃で溶融混練して混合した。次いで、混合物をシート状に成形した後、超高圧水銀灯 (ORC HW532D: (株) オーク製作所) により紫外線を照射してアクリレートモノマーを重合させて試験片を作成し、これを用いて以下の方法で常態物性 (100%引張応力 M_{100} 、破断強度TBおよび破断伸びEB)、耐クリープ性 (300%伸長時の残留歪、70℃で22時間放置後の圧縮永久歪)、及びナイロン製シートとポリエステル製シートに対する接着性を測定・評価した。また耐油性の指標としてトルエンに対する膨潤度 (重量%) を下記の方法で測定した。これらの結果を、アクリレートモノマーを添加しない対照の結果と共に表1に示す。

【0026】1) 常態特性

*30 【表1】

例 番 号	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
スチレン系	SBS	100	100	—	100	—	—
エラストマー	SIS	—	—	100	—	100	—
スチレン系ゴム	SBR	—	—	—	—	—	100
アクリレート	EHA (単官能)	20	—	20	—	—	—
モノマー	EGDMA (多官能)	—	20	—	—	—	—
ラジカル開始剤	2	2	2	2	—	—	—
UV照射 (mJ/cm ²)	10000	10000	10000	10000	—	—	—
常態特性							
破断強度TB (MPa)	8.5	17.5	10.5	20.5	5.3	3.5	15.0
破断伸びEB (%)	400	520	520	400	780	1000	500
100%引張応力 M_{100} (MPa)	1.9	4.8	1.8	3.5	1.6	1.2	—
耐クリープ性							
残留歪 (300%伸長) (%)	42	40	48	35	48	55	20
圧縮永久歪 (70℃×22時間) (%)	25	20	35	30	35	50	25
接着性							
ナイロン	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
ポリエステル	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
耐油性 (トルエン膨潤) (%)							
	500	240	—	290	— [*]	— [*]	300

*1: 溶解のため測定不能

【0031】表1より明らかなように、SBSあるいは 50 SIS (比較例1, 2) は、破断伸びおよびプラスチッ

(6)

特開平 9-249721

9

10

ク基材への接着性は良好なものの、強度および耐クリープ性に劣り、また耐油性がない。またスチレン系ゴム（SBR、比較例 3）は強度、伸びなどの常感特性、耐クリープ性は良好であるが、プラスチック基材への接着性が低い。これらに対して本発明の組成物（実施例 1～4）は常感特性、耐クリープ性、接着性および耐油性のいずれの物性も良好で、物性バランスに優れていることがわかる。

【0032】

【発明の効果】本発明は、スチレン系熱可塑性エラストマーと単官能性あるいは多官能性アクリレートモノマーとを混練し重合せしめてなる粘弾性樹脂組成物であり、柔軟性、接着性、耐油性及び耐クリープ性等の物性バランスが良好で、ホースの外皮材等、前記物性が要求される種々の用途に使用することができる。